Beiträge zur Kondensation aromatischer o-Aldehydophenoxyderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Oscar Maximilian Helbig

aus

Niederwartha, Kgr. Sachsen.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1899.

Referent: Privatdozent Dr. **Stoermer.**

Meiner Mutter!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552725_0104

Allgemeiner Teil.

Im Jahre 1868 gelang es Perkin sr.,[1] Cumarin durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Natriumacetat und Salicylaldehyd synthetisch darzustellen. Veranlassung dazu war die Beobachtung, dass Cumarin durch Kalischmelze in Essig- und Salicylsäure gespalten wird.

Perkin fasste zuerst die Reaktion so auf, dass aus ursprünglich gebildetem Acetylsalicylaldehyd durch Wasserabspaltung Cumarin entstünde, stellte aber später selbst fest, dass Acetylsalicylaldehyd als solcher mit Essigsäureanhydrid kein Cumarin liefert, sondern unangegriffen bleibt, reichliche Ausbeute an Cumarin aber dann resultiert, wenn Natriumacetat zugegeben wurde.

Die verschiedenen Erklärungen dieser Reaktion[2] lassen sich wohl dahin zusammenfassen, dass die Carbonylgruppe des einen Moleküls stets mit der Methyl- oder Methylen-Gruppe des anderen in Reaktion tritt, welche mit einer Carbonylgruppe verbunden ist, also mit andern Worten: die Reaktion findet zwischen den Gruppen CO und $CH_2 . CO$ in folgender Weise statt:

$$-CO + CH_2 . CO = -C = C . CO + H_2O$$

und:

$$C_6H_5 . COH + CH_3 . COONa =$$
$$C_6H_5 . CH = CH . CO_2Na + H_2O,$$

[1] Perkin. J. 1877. 789, 792.

[2] Tiemann u. Herzfeld. B. 10, 68. Fittig. B. 16, 1436. A. 227, 48/52.

doch nimmt man für die erste Phase der Reaktion die Entstehung eines Zwischenproduktes an, wie es ähnlich bei der Aldolkondensation nach Wurtz zu beobachten ist; im obigen Falle:

$$C_6H_5.COH + CH_3.CO_2Na = \underbrace{C_6H_5.CHOH.CH_2.CO_2Na}$$

β-Phenyl-β-milchsaures Natrium.

Dass ein derartiges Zwischenprodukt wirklich entsteht, lässt sich bei geeignetem Ausgangsmaterial leicht feststellen. Verwendet man statt essigsaurem isobuttersaures Natrium, so bleibt die Reaktion bei der Bildung der Oxysäure stehen, die sekundäre Wasserabspaltung muss unterbleiben, da für die benachbarte Hydroxylgruppe ein entsprechendes Wasserstoffatom nicht mehr verfügbar ist:[1]

$$C_6H_5.CHO + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH - COONa \\ | \\ CH_3 \end{matrix} =$$

Isobuttersaures Natrium

$$C_6H_5.C\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ \\ \diagup \\ OH \end{matrix}\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C - COONa \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Phenyloxypivalinsaures Natrium.

Man verwendet zweckmässig die Natriumsalze zur Condensation der Säure mit dem Aldehyd und erhitzt mehrere Stunden auf 180° unter Anwendung von Essigsäureanhydrid als wasserentziehendem Mittel; in manchen Fällen genügt auch Eisessig. Das Säureanhydrid ist bei der Synthese direkt nicht beteiligt, es kann auch durch andre Anhydride ersetzt werden.

Aldehydsäuren können wie Aldehyde reagieren, wenn ihre Carboxylgruppe verestert ist:

---

[1] Fittig u. Jayne. A. 216, 115.

$$C_6H_4<\begin{matrix}COH\\COOC_2H_5\end{matrix} + CH_3 . COO\,Na + \begin{matrix}CH_3 . CO\\CH_3 . CO\end{matrix}>O =$$

Terephtalaldehyd-
säureester

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH = CH . COO\,Na\\COOC_2H_5\end{matrix} + 2\,CH_3 - COOH$$

Zimmtparacarbonsäure-
äthylester.[1]

α-Ketonsäuren[2] wirken unter obigen Reaktionsbedingungen wie Aldehyde, da sie unter Kohlendioxydabspaltung in solche übergehen:

$$C_6H_5 . CO . COOH + CH_3 . COO\,Na = C_6H_5 . C<\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + CO_2 =$$

Phenylglyoxylsäure

$$C_6H_5 . CH = CH - COO\,Na + H_2O.$$

Lässt man jedoch Salzsäuregas als Condensationsmittel einwirken, so gelingt es z. B. Brenztraubensäure an Benzaldehyd anzulagern:[3]

$$CH_3 . CO . COOH + C_6H_5 . C<\begin{matrix}O\\H\end{matrix} =$$

$$C_6H_5 . C<\begin{matrix}OH\\H\end{matrix} - CH_2 . CO . COOH =$$

$$C_6H_5 . CH = CH - CO . COOH + H_2O$$

Cinamylameisensäure.

Ähnlich verhält sich Malonsäure. Fittig[4] erhielt, indem er das Natriumsalz der Säure anwandte, mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur Zimmtsäure und Kohlensäure.

Da unter diesen Umständen Essigsäureanhydrid auf Benzaldehyd gar nicht einwirkt, so musste die Zimmtsäure aus malonsaurem Natrium und Benzaldehyd unter Abspaltung von Kohlensäure entstanden sein:

---

[1] Löw. B. 18, 948.
[2] Homolka. B. 18, 987.
[3] Claisen u. Claparède. B. 14, 2472.
[4] Fittig. B. 16, 1436.

$$\text{I.}\quad C_6H_5.CHO + CH_2<\begin{matrix}COONa\\COONa\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3.CO\\CH_3.CO\end{matrix}>O =$$

$$C_6H_5.CH=C<\begin{matrix}COONa\\COONa\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3.COOH\\CH_3.COOH.\end{matrix}$$

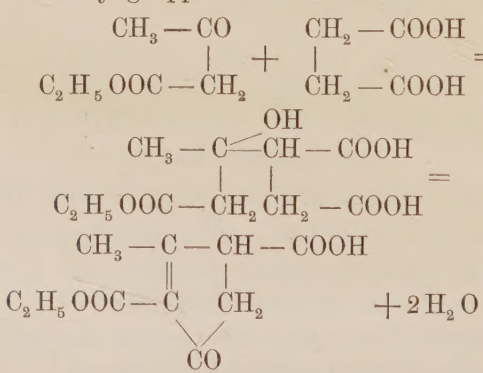
$$\text{II.}\quad C_6H_5.CH=C<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} = C_6H_5.CH=CH.CO_2H + CO_2,$$

auch hier gelang es Claisen[1] durch Anwendung von Malonsäureester und Salzsäuregas als Kondensationsmittel (oder Essigsäureanhydrid im Rohr bei 150—160°) den gewünschten Benzylidenmalonsäureester:

$$C_6H_5.CH=C<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

zu erhalten.

Ketone scheinen nicht ohne weiteres befähigt zu sein, die Funktionen der Aldehyde bei der Perkin'schen Reaktion zu übernehmen, wenigstens ist für ein einfaches Keton ein Beispiel nicht bekannt. Im Acetessigester dagegen reagiert in einigen Fällen die Carbonylgruppe analog der Aldehydgruppe:[2]



Methronsäuremonoäthylester.

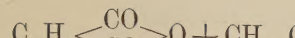
Im Phtalsäureanhydrid erweist sich eine der beiden Carbonylgruppen als geeignet zur Perkin'schen Synthese:[3]

---

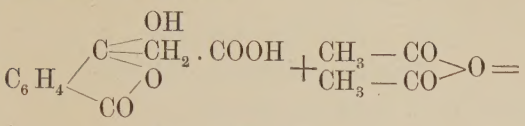
[1] Claisen. A. 218, 130.

[2] Fittig. B. 18, 2526, 3410.

[3] Gabriel u. Michael. Ber. 10, 391, 1551.

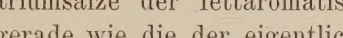


Phtalsäureanhydrid

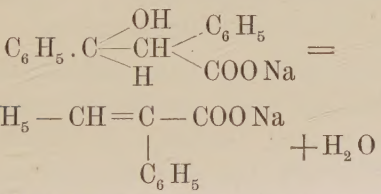


Phtalylessigsäure.

Die Natriumsalze der fettaromatischen Säuren verhalten sich gerade wie die der eigentlichen Fettsäuren:[1]

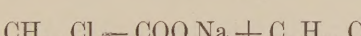


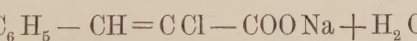
Phenylessigsaures Natrium



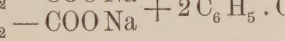
Phenylzimmtsaures Natrium.

Das Gleiche gilt für eine grosse Anzahl von Natriumsalzen substituierter einbasischer Säuren:





α-Chlorzimmtsaures Natrium.[2]



Thioglycolsaures Natrium[3]

---

[1] Oglialoro. J. 1878, 820.

[2] Plöchl. B. 15, 1945.

[3] Lovén. B. 18, 3242.

$$\begin{array}{lll} C_6H_5-CH=C-COONa & & \\ \qquad\qquad\quad\;\; | & & \\ \qquad\qquad\quad\;\; S & & +H_2O \\ \qquad\qquad\quad\;\; | & & \\ C_6H_5-CH=C-COONa & & \end{array}$$

Thiodizimmtsaures Natrium.

Ferner für 2 basische Säuren:

$$C_6H_5.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown H} + \begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{array} =$$

$$\begin{array}{lll} C_6H_5.CH & - \; CH-COOH & \\ \quad O< & \quad\;\; | & +H_2O \\ \qquad OC & - \; CH_2 & \end{array}$$

Phenylparaconsäure.

Bei höherer Temperatur geht die freie Säure unter Kohlendioxydabspaltung über in:

$$C_6H_5.CH=CH.CH_2-COOH$$

Phenylisokrotonsäure.

Beim Acetessigester kann jedoch nicht allein die Methylen-, sondern auch die Methylgruppe infolge ihrer Nachbarstellung zum Carbonyl in Reaktion treten; so gelang es Claisen und Matthews[2] aus Benzaldehyd und Acetessigester resp. dessen Äthylderivat unter Vermittelung von Salzsäuregas zu erhalten: sowohl

$$C_6H_5.CH=C<\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ CO-CH_3 \end{array}$$

Benzylidenacetessigester

als auch:

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad\qquad\qquad C_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ C_6H_5.CH=CH-CO-CH-COOC_2H_5 \end{array}$$

Benzylidenäthylacetessigester,

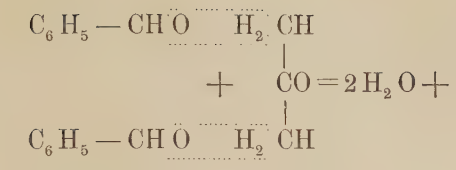
ebenso erhielt derselbe Forscher aus Benzaldehyd mit Aceton:[3]

---

[1] Fittig u. Jayne. A. 216, 99.

[2] Claisen u. Matthews. A. 218, 177.

[3] Claisen. B. 14, 349.



$$C_6H_5.CH=CH.CO.CH=CH.C_6H_5$$

Dibenzyliden-aceton

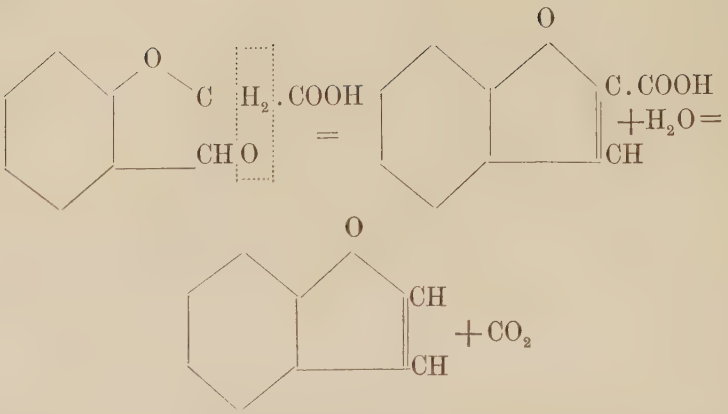
und unter Verwendung von Mesityloxyd: Benzyliden-Isopropyliden-Aceton:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C=CH-CO-CH=CH.C_6H_5.$$

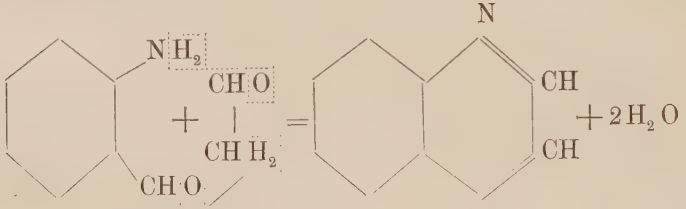
Man ersieht hieraus, dass die negative Natur der benachbarten Gruppen nicht besonders stark zu sein braucht, um eine Reaktion nach Perkin zu ermöglichen, je ausgesprochener sie aber ist, um so glatter vollzieht sich die Reaktion. Verbindungen, die eine Methylengruppe zwischen 2 sauren Resten enthalten, wie Acetessigester, Benzoylessigester, Desoxybenzoin etc., haben deshalb zu obiger Synthese besonders zahlreich Verwendung gefunden.

Sind die Gruppen, die sich an solchen Condensationen beteiligen können, räumlich benachbart, so wird sich eine Reaktion unter Wasseraustritt etc. um so leichter vollziehen können. Das ist bei aromatischen Orthosubstitutionsprodukten der Fall. Die Produkte dieser inneren Condensation sind Verbindungen, in denen zwei ringförmig angeordnete Atomgruppen mit zwei gemeinsamen Kohlenstoffatomen angenommen werden. Einige Beispiele werden dies erläutern. So gelang es Rössing[2] aus o-Aldehydophenoxyessigsäure Cumaron nach folgender Gleichung zu gewinnen:

[1] Hantzsch. B. 18, 2583.
[2] Rössing. B. 17, 3000.



also gewissermassen nach einer inneren Perkin'schen Synthese. Hierher gehört z. B. auch die Friedländer'sche Chinolinsynthese:[1]



o-Amidobenz-aldehyd — Aldehyd — Chinolin

ebenso die von Rap,[2] nach welcher dieser aus Natriumsalicylaldehyd und Bromacetophenon Benzoylcumaron erhielt; das Zwischenprodukt geht sofort unter Wasserabspaltung in Benzoylcumaron über:

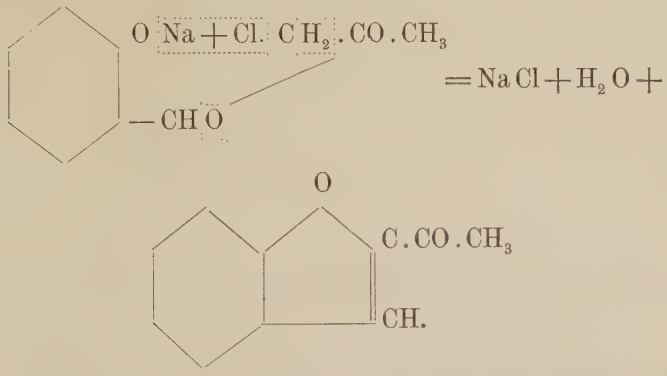
$$C_6H_4\begin{cases}O.CH_2.CO.C_6H_5\\ CH\quad\quad O\end{cases} =$$

$$C_6H_4\begin{cases}O\\ CH\end{cases}\!\!=C.CO.C_6H_5 + H_2O.$$

Eine weitere Analogie ist die von Stoermer und Pollack[3] ausgeführte Synthese des α-Acetylcumarons

[1] Friedländer. B. 15, 2574. 16, 1833. 25, 1752.
[2] Rap. Gaz. chim. ital. 25 II, 285. B. 29. Ref. 290.
[3] Stoermer. B. 30, 1711.

aus Natriumsalicylaldehyd und Monochloraceton, wobei sich das Zwischenprodukt o-Aldehydophenacetol ebensowenig isolieren lässt; die Reaktion führt also gleich zum Cumaron:

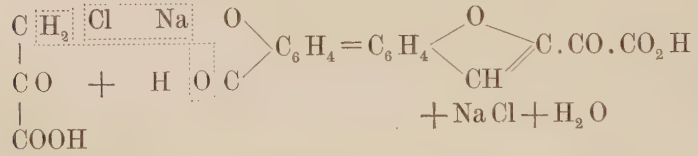


Die Ausdehnungsfähigkeit dieser Synthesen an ähnlichen Verbindungen zu studieren und zur Darstellung von Cumaron und dessen Derivaten zu verwenden, war Zweck dieser Arbeit; hinsichtlich ihrer Ergebnisse sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

Experimenteller Teil.

Die ersten Versuche wurden unternommen, um neue Halogenketonverbindungen darzustellen und mittels dieser durch Combination mit Phenolen oder Salicylaldehyden zu Cumaronabkömmlingen zu gelangen.

Beispielsweise:



Monochlorbrenztraubensäure. Natrium-Salicylaldehyd.

Eine halogenisierte Brenztraubensäure darzustellen, war bislang nicht gelungen,[1] sie zu gewinnen galt als nächste Aufgabe.

Es dürften sich für die Darstellung grösserer Mengen Brenztraubensäure folgende Änderungen der Angaben E. Fischers[2] empfehlen: Man pulvere die Substanzen feinst und nehme die Destillation in tubulierter Retorte vor. Es ist dies vorteilhafter als die Verwendung eines Kolbens mit kurz abgesprengtem Hals, da die in diesem in Faden sich

[1] Wichelhaus. A. 152, 260.

[2] E. Fischer. Anleitung z. Darstellung org. Präparate. V. Aufl. S. 37.

emporziehende Brenztraubensäure so bei der Destillation nicht vom Stopfen am Entweichen gehindert und damit vor Rückfluss und eventueller Verkohlung geschützt wird. Den Tubus verschliesse man mit durchbohrtem Kork, in den ein gebogener Glasstab zum Rühren des oft aufsteigenden Reaktionsgemisches eingesetzt wird; bei Darstellung grösserer Mengen bedient man sich dazu besser eines Rührwerks. Das durch Entweichen von CO_2 verursachte Aufsteigen kann man beschränken durch langsames Anwärmen und dadurch, dass man die Retorte nicht tiefer als bis zur Oberfläche des Gemisches in das Paraffinbad eintauchen lässt. Die Ausbeuten wechselten, betrugen jedoch 5—10% mehr als die nach Fischers Angaben erzielten. Das Rohdestillat wurde im Vakuum fraktioniert, das reine Produkt zeigte folgende Siedepunkte:

58° bei 12 mm Druck,
65° „ 15 „ „

Zur Sicherung der Carboxylgruppe wurde der Ester dargestellt und dazu die Angaben Böttingers[1] benutzt. Eine derart leichte Zersetzung des Esters durch Wasser, wie dieser annimmt, hat wohl nicht statt, da es nach 3tägigem Stehen des Gemisches von Wasser und Ester, aus dem 102 g des letzteren bereits erhalten worden waren, noch gelang, 12 g reines Produkt auszuschütteln. Es wurden erhalten aus:

80 cc Brenztraubensäure,
85 cc Alkohol und
45 cc conc. Schwefelsäure

157 cc Rohester, die, im Vacuum fractioniert, 90 cc reines Produkt lieferten.

Siedepunkte: 43° bei 12 mm
50° „ 15 „
54° „ 18 „
60° „ 22 „

[1] Böttinger. B. 14, 317.

Versuche zur Chlorierung des Brenztraubensäureesters.

Wichelhaus (A. 152, 260) fand, dass Chlor in der Kälte auf Brenztraubensäure nicht einwirke, die Flüssigkeit sich allmälig grün färbe, ohne dass Salzsäure entweiche; auch zeige sich keine Krystallisation noch sonst eine Veränderung der Eigenschaften.

Es lag Grund zu der Vermutung vor, dass die bei eventueller Chlorierung frei werdende Salzsäure condensierend und zersetzend auf die Brenztraubensäure einwirke. Dies zu verhindern, wurde die Chlorierung über Marmor vorgenommen. Sofort nach Einleiten des Chlorstroms war eine Einwirkung zu bemerken, die Erwärmung wurde durch Abkühlen vermittelst Wasser von 15° gemindert. Die durch Salzsäure auf Marmor freigemachte Kohlensäure konnte durch Barythydrat nachgewiesen werden. Die Einleitung von Chlor wurde unter öfterem Schütteln des Reaktionskolbens fortgesetzt, bis ein Entweichen von Kohlensäure nicht mehr wahrzunehmen war. Eine Gewichtszunahme durch Wägung festzustellen, war unthunlich, weil sich während der Dauer des Vorganges eine erneute Zufuhr von Marmor nötig machte, da dieser sich bald mit einer Kruste von $CaCl_2$ umgab und weiterer Einwirkung der Salzsäure widerstand.

Das chlorierte Produkt, ein dickes, gelbes Öl, rauchte an der Luft und hatte einen stechenden Geruch. Im Vacuum fraktioniert, waren Siedepunktconstanten nicht zu beobachten; wohl liess sich durch zahlreiche Analysen ein Chlorgehalt von 12—37 % in den einzelnen Fraktionen feststellen, jedoch selbst grössere Mengen bis auf 2° Unterschied eingeengter Fraktionen ergaben nicht die erhofften Werte. Es liess sich dagegen nachweisen, dass eine Zersetzung des chlorierten Produkts durch Entweichen von Chlorwasserstoff vor sich ging, und dass Aufbewahren und Destillieren über Marmor dieses nicht aufhalten

konnte. Das Chlor schien ziemlich locker gebunden zu sein, schon durch Erwärmen mit starker Natronlauge, Ansäuern und Zusatz von Silbernitrat fiel es, wie später nachgewiesen wurde, vollständig aus.

Versuche zur Darstellung einer bromierten Brenztraubensäure.

Wichelhaus[1] erhielt, als er Brenztraubensäure in wässriger Lösung mit Brom versetzte und in einer Röhre im Wasserbad erhitzte, eine farblose, bromhaltige Säure, die er ihren Eigenschaften nach als eine Monobrombrenztraubensäure ansprach, die leichte Zersetzbarkeit machte jedoch eine Untersuchung ihrer Eigenschaften unmöglich.

Dieser Versuch wurde vorerst unter Zugabe von Marmor wiederholt und die Fraktionierung im Vakuum vorgenommen, doch ohne glücklichere Resultate; diese besserten sich auch nicht durch Einwirkung von Brom in Dampfform auf Brenztraubensäureester und Erwärmen auf 50 resp. 30°. Später wurde beobachtet, dass Brom, direkt zugegeben, unter starker Entwickelung von Bromwasserstoff auf den Ester einwirkt.

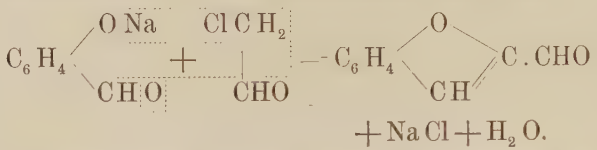
Das bromierte Produkt hatte saure Eigenschaften, konnte aber durch Durchsaugen von Luft, Schütteln mit Wasser, längeres Stehen über Natronhydrat im Exsiccator, Einwerfen von ausgeglühtem Na_2SO_4 nicht sicher neutral und trocken erhalten werden. Es liess sich ein fortwährendes Entweichen von Bromwasserstoff feststellen und daraus eine weitergehende Zersetzung des Produktes vermuten, was analytisch nachgewiesen werden konnte.

---

[1] Wichelhaus. A. 152, 264.

Versuche zur Darstellung eines Cumaronaldehyds

aus Monochloraldehyd und Natriumsalicylaldehyd:



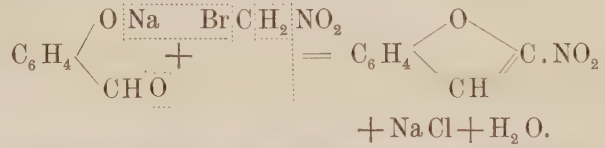
$$+ NaCl + H_2O.$$

1. Äquivalente Mengen obiger Substanzen wurden im Wasserbad bis zum Verschwinden des Chloraldehydgeruchs auf 50° erhitzt, alkalisch gemacht, im Dampfstrom übergetrieben, das erhaltene Produkt mit Natronlauge, dann mit Äther ausgeschüttelt, ergab Salicylaldehyd und vollständige Zersetzung des Chloraldehyds nach andrer Richtung.

2. Derselbe Versuch mit Benzol als Verdünnungsmittel auf siedendem Wasserbad hatte gleichen Erfolg.

Versuche zur Darstellung eines Nitrocumarons

aus Bromnitromethan und Natriumsalicylaldehyd:



$$+ NaCl + H_2O.$$

Die Darstellung des Bromnitromethans geschah über Nitromethan und Natriumnitromethan nach Tscherniak[1] und Scholl.[2]

1. Die Einwirkung ohne Verdünnungsmittel äquivalenter Mengen verlief heftig und musste durch Kühlung gemindert werden. Die Behandlung des Reaktionsprodukts geschah in vorher beschriebener Weise. Endergebnis negativ.

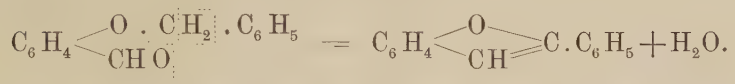
2. Derselbe Versuch. Modifikation: wasserfreies Benzol als Verdünnungsmittel, Wasserbad zum Sieden erhitzt. Endergebnis wie oben.

[1] Tscherniak. A. 180, 129.

[2] Scholl. B. 29, 1823.

Versuche zur Darstellung eines Phenylcumarons

durch Condensation von Benzyläther:



Zur Darstellung des Benzyläthers wurde vorerst nach den Angaben von Perkin[1] verfahren, d. h. Natriumsalicylaldehyd wurde mit Benzylchlorid 3 Stunden im Rohr auf 130° erhitzt.

Bessere Ausbeuten unter Ersparnis an Zeit erhält man durch Übertreiben im Vakuum, wodurch eine Behandlung über die Natriumbisulfit-Verbindung unnötig wird, zumal dann das Destillationsprodukt beim Abkühlen leicht krystallinisch erstarrt. Sm. 46°. Siedepunkte:

200° bei 13 mm
206° „ 17 „
233° „ 30 „
245° „ 45 „
250° „ 55 „
265° „ 80 „

doch sind dieselben nie ganz constant. Als Verdünnungsmittel wurden später statt Alkohol, um die Bildung von Äthylbenzyläther zu vermeiden, wasserfreies Benzol, dann Benzylchlorid verwandt. Nur muss dann die Temperatur im Schiessofen 2 bis 3 Stunden auf 195—200° gehalten werden. Ausbeute: 75 g Salicylaldehyd ergaben 53 g Benzyläther.

Derivate desselben siehe Seite 23.

Um einen rascheren Überblick zu ermöglichen, mögen die zahlreichen und in mannigfachen Abänderungen ausgeführten Versuche, nach denen eine Condensation des Benzyläthers zu Phenylcumaron erwartet wurde, tabellarisch geordnet hier angegeben werden. Vorausgesandt sei, dass alle Versuche erfolglos waren.

[1] Perkin. A. 148, 24.

Laufende No.	Reihenfolge der Versuche	Angew. Subst. g	Kondensationsmittel	Verdünnungsmittel	Sonstige Versuchsbedingungen	Bemerkungen über Verlauf:
1	1	5	10 g Essigsäureanhydr. 5 g Natriumacetat	—	4 Std. a. Rückflusskühler z. schwachem Sieden erhitzt	keine Einwirkung.
2	13	4	20 g Essigsäureanhydr. 20 g Natriumacetat	—	$^1/_2$ Th. 10 Std. a. 140° am Rückflusskühler; $^1/_2$ Th. 10 Std. a. 180°	Bildung von Benzyl-o-Cumarsäure nach Perkin.
3	2	3	9 g Chlorzink	30 g Eisessig	4 Std. a. Oelbad a. Kühler z. schwachem Sieden	keine Einwirkung.
4	3	3	do.	do.	4 Std. do. a. 140°	
5	4	3	do.	do.	4 Std. do. a. 160°	
6	5	3	do.	do.	$^1/_4$ Std. a. 130°	
7	17	4	12 g do.	20 g Alkohol absol.	3 Std. i. Rohr a. 140°	Regeneration von Benzyläther.
8	18	4	12 g do.	do.	3 Std. do. a. 120°	
9	6	7	30 g einer 33$^1/_3$ % Chlorzink-Eisessiglös.	—	3 Std. i. Rohr a. 140°	do. und Salicylaldehyd.
10	7	5	20 g do.	—	3 Std. do. a. 120°	
11	8	3	3 ccm einer 20 % erwärmten Natr.-Aethylatlösung	—	1 Std. a. Wasserbad b. 50° am Rückflusskühler	nach Zugabe des Kondensationsmittels zeigt sich bald Bräunung, auf Cumaron behandelt kein Erfolg.
12	9	3	do.	—	24 Std. sich selbst überlassen	Bräunung tritt langsamer ein, gelbes Oel, das schliesslich erhalten, ist Salicylaldehyd.
13	10	5	4 ccm do.	—	12 Std. do.	dasselbe Resultat in verringerter Ausbeute.
14	11	5	5 ccm 10 % do.	10 ccm Alkohol abs.	72 Std. do.	ohne Einwirkung.
15	12	3	5 ccm 20 % do.	—	sofort a. Cumaron behandelt	nach längerem Stehen scheiden sich aus dem Destillationsprodukt Krystalle vom Sm. 85° ab, die beim nochmaligen Behandeln mit Na OH Salicylaldehyd abscheiden, als Cumaron nicht anzusprechen waren

Laufende No.	Reihenfolge der Versuche	Angew. Subst. g	Kondensationsmittel	Verdünnungsmittel	Sonstige Versuchsbedingungen	Bemerkungen über Verlauf:
16	13	5	10 ccm 10% Natrium-Aethylatlösung 5 g Natr.-Acetat	—	24 Tage sich selbst überlassen	dasselbe Resultat wie Versuch 15.
17	14	10	20 ccm einer 17,5 % kalten Natrium-Aethylatlösung	—	14 Tage do.	gelbes Oel, das im Vakuum zu destilliren misslang.
18	15	20	40 ccm do.	—	2 Std. i. Wasserbad a. 45°	gelbes Oel im Vakuum fraktioniert, analysiert, ergab Analyse ungefähr auf Benzyläther, für Cumaron 7 % C. zu wenig.
18b	—	53	100 ccm do.	—	do.	5 g braunes Oel, mit Na OH geschüttelt, viel Salicylaldehyd, Rest mit Aether aufgenommen, zersetzt sich selbst im Exsikkator, dass Untersuchung unmöglich.
19	19	5	5 g conc. H_2SO_4	—	geschüttelt bis zur Lösung, dann in Wasser gegossen.	Regeneration von Salicylaldehyd.

War also eine Cumaronbildung nicht zu beobachten, so gelang es nach Versuch 2 unter Bedingungen, nach denen Rössing[1] Cumaron erhalten, eine Benzyl-o-Cumarsäure zu isolieren, es war hier also eine Reaktion nach Perkin vor sich gegangen. Der Versuch wurde, um eine Charakterisierung der Säure zu ermöglichen, nochmals wiederholt.

Benzyl-o-Cumarsäure.

10 g Benzyläther,
30 g Essigsäureanhydrid,
20 g Natriumacetat

wurden im Kolben 8 Stunden am Rückflusskühler auf

[1] Loc. cit.

180° erhitzt, die Schmelze in die 5fache Menge kalten Wassers gegossen, der überschüssige Benzyläther im Dampfstrom abgetrieben, der Rückstand mit Natriumcarbonat übersättigt, erhitzt, filtriert, dann mit Salzsäure angesäuert, wobei die Säure in schönen, seideglänzenden Blättchen vom Sm. 135° ausfällt. Dieselbe ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol. Ausbeute $4^1/_4$ g. Bildungsgleichung:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} O.CH_2.C_6H_5 \\ CH\boxed{O} + \boxed{H_2}CH.COOH = \end{matrix}$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} O.CH_2.C_6H_5 \\ CH = CH - COOH \end{matrix} + H_2O.$$

Analyse:

0,266 g Substanz ergaben 0,7417 g CO_2 und 0,1338 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{14}O_3$	
C = 75,58 %	C = 76,05 %
H = 5,51 %.	H = 5,58 %.

Zur Charakterisierung wurden dargestellt:

a) das Baryumsalz durch Neutralisierung der Säure mit Barythydrat.

Analyse:

0,0808 g Substanz (bei 100° getrocknet) lieferten 0,0294 Baryumsulfat.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{16}H_{13}O_3)_2Ba$	
Ba = 21,18 %.	Ba = 21,32 %.

b) Das Natriumsalz durch Neutralisierung der Säure mit Natronlauge.

Analyse:

0,2563 g Substanz (bei 100° getrocknet) lieferten 0,0643 Natriumsulfat.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{13}O_3Na$	
Na = 8,34 %.	Na = 8,12 %.

c) Das Bleisalz durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Bleiacetat.

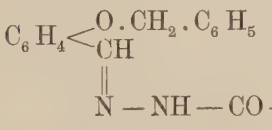
Analyse:

0,1448 g Substanz (bei 100° getrocknet) lieferten 0,0622 g Bleisulfalt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{16}H_{13}O_3)_2Pb$	
Pb = 28,93 %.	Pb = 29,30 %.

Derivate des Benzyläthers.

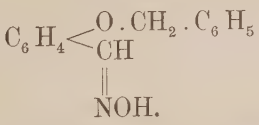
a) Semicarbazon:



Darstellung: 3 g Benzyläther in Alkohol gelöst, dazu 1 g salzsauren Semicarbazids, gelöst in einer Lösung von essigsaurem Natrium, 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten erfolgt Abscheiden eines gelben, mikrokrystallinen Pulvers vom Sm. 171°, das sich leicht an der Luft zersetzt, weshalb das Trocknen desselben durch Übergiessen von absolutem Alkohol und Äther beschleunigt wurde. Die Analyse lieferte schlechte Befunde, statt berechnet: N = 15,61 %

wurde gefunden: N = 13,43 %
13,23 %
13,09 %.

b) Oxim:



Darstellung: 2 g Benzyläther in wenig Alkohol gelöst, 2 g salzsaures Hydroxylamin in 3 ccm Kalilauge (1 : 1), 20 ccm Alkohol, 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht,

abfiltriert, mit Essigsäure angesäuert, wobei das Oxim ausfällt; dies mit Petroläther gewaschen, umkrystallisiert, ergiebt weisse Krystalle vom Sm. 75°, löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Analyse:

0,1233 g Substanz ergaben bei 21° und 770 mm 6,75 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{13}O_2N$	
N = 6,12 %.	N = 6,30 %.

Das Hydrazon liess sich krystallin nicht erhalten.

Darstellung von im Benzolkern bromierten Abkömmlingen des Cumarons mittels Bromsalicylaldehyd.

Im Benzolkern substituierte Derivate des Cumarons sind bislang nicht dargestellt worden; Versuche hatten gezeigt,[1] dass Cumaron 2 Atome Halogen leicht aufnimmt, weitere Untersuchungen aber ergaben, dass sich dieses stets unter Lösung der doppelten Bindung im Furankern anlagerte. Der Benzolkern blieb frei und schien der Halogenisierung zu widerstehen, weshalb zur Gewinnung ein synthetischer Aufbau aus halogenisiertem Ausgangsmaterial, in diesem Falle Monobromsalicylaldehyd geraten erschien.

Darstellung: 12 g Salicylaldehyd wurden nach Angaben Pirias[2] mit der entsprechenden Menge durch conc. Schwefelsäure gereinigten Broms behandelt. Die Masse erstarrt schliesslich zu einem Krystallbrei, aus dem sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol weisse Krystalle vom Sm. 105° gewinnen lassen: Monobromsalicylaldehyd. Ausbeute 13 g.

[1] Krämer u. Spilker. B. 23, 79. Ebert. A. 226, 354.
[2] Ann. 30, 171.

Zur näheren Kennzeichnung wurden einige Derivate dargestellt, das Oxim und das Hydrazon:

a) Oxim:

$$C_6H_3Br<\begin{matrix}OH\\CH=NOH.\end{matrix}$$

Darstellung: 2 g Bromsalicylaldehyd in Alkohol gelöst, 2 g salzsaures Hydroxylamin in Lösung von überschüssigem, essigsaurem Natrium zugegeben, 1 Stunde am Rückflusskühler erhitzt, das Produkt in Wasser gegossen, mit Essigsäure angesäuert und das gefällte Oxim aus kochendem Wasser umkrystallisiert.

Erhalten 2,2 g weisse Krystalle vom Sm. 126 °, löslich in Äther, Alkohol und heissem Wasser.

Analyse:

0,2217 g Substanz ergaben bei 19 ° und 764 mm 12 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_6O_2NBr$	
N = 6,48 %.	N = 6,25 %.

b) Hydrazon:

$$C_6H_3Br<\begin{matrix}OH\\CH=N.NH.C_6H_5.\end{matrix}$$

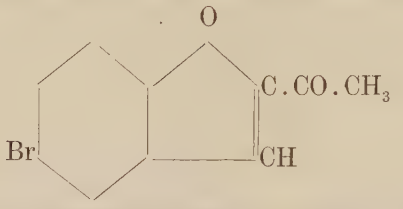
Erhalten aus 1,5 g Bromsalicylaldehyd 1,6 g gelber Krystalle des Hydrazons vom Sm. 145 °—146 °, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Analyse:

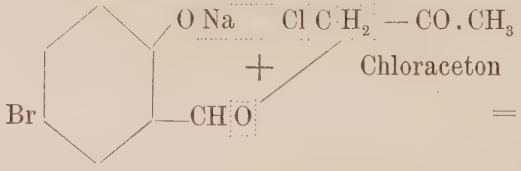
0,1142 g Substanz ergaben bei 20 ° und 761 mm 9,8 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{11}ON_2Br$	
N = 9,62 %.	N = 9,83 %.

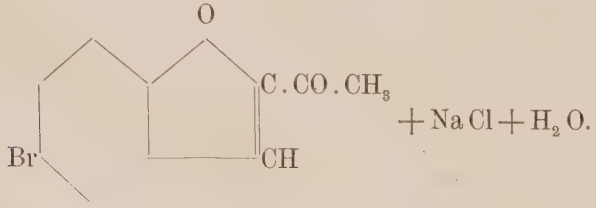
Zur Darstellung von Monobromacetylcumaron.



wurde ein Mol. Bromsalicylaldehyd in Alkohol gelöst und der berechneten Menge Natriumäthylatlösung zugegeben; sofort trat Gelbfärbung ein, nach erfolgtem Abdampfen im heizbaren Exsiccator blieben ebensolche Krystalle von Monobromsalicylaldehydnatrium zurück. Sie wurden mit wasserfreiem Benzol übergossen und mit der molekularen Menge Monochloraceton im Kolben auf siedendem Wasserbad am Rückflusskühler bis zum Verschwinden des stechenden Chloracetongeruchs erhitzt. Nach 1 bis $1^1/_2$ Stunden war die Reaktion zu Ende, das Produkt, rot gefärbt, wurde mit Natronlauge geschüttelt, wiederholt mit Benzol ausgezogen, dieses abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdämpfen behandelt. Schon im Condensationsrohr setzten sich reichliche Mengen weisser Krystalle ab. Die schliesslich erhaltenen 4,5 g zeigten einen Smp. 109—110° und grosse Fähigkeit zu sublimieren. Aus warmem Alkohol erhält man sie nach Zusatz von Wasser als weisse Nadeln. Bildungsgleichung:



Bromsalicylaldehydnatrium



Analyse:

a) C-Bestimmung:

0,3266 g Substanz lieferten 0,6061 g CO_2 und 0,0828 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_7O_2Br$	
C = 50,21 %	C = 50,61 %
H = 2,51 %.	H = 2,81 %.

b) Brom-Bestimmung:

0,2315 g Substanz lieferten 0,1816 g Ag Br.

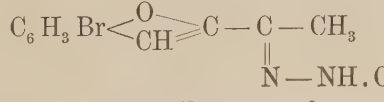
Berechnet:	Gefunden:
Br = 33,46 %.	Br = 33,38 %.

Zur Charakterisierung wurden folgende

Derivate des Monobromacetylcumarons

dargestellt:

a) Hydrazon:



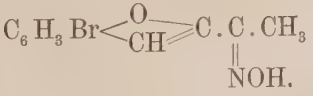
Darstellung: 1,5 g Bromacetylcumaron in heissem Alkohol gelöst, wurden der entsprechenden Menge Phenylhydrazin zugegeben. Nach Abdampfen und Umkrystallisieren aus heissem Alkohol wurden 1,8 g des Hydrazons als schwefelgelbe Nadeln vom Sm. 164° erhalten.

Analyse:

0,2936 g Substanz ergaben bei 20° und 768,5 mm 21,3 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{13}ON_2Br$	
N = 8,51 %.	N = 8,40 %.

b) Oxim:



Darstellung: 2 g Bromacetylcumaron in 15 cc Alkohol gelöst und mit der erkalteten Lösung von 2,5 g salzsauren Hydroxylamins und 6 g Kalihydrat in Wasser versetzt, wurden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt; das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, filtriert, mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt und umkrystallisiert.

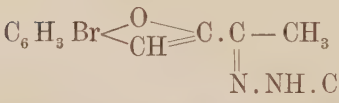
Erhalten 1,4 g weisse Krystalle vom Sm. 160°—161°, unlöslich in Wasser, wenig in Benzol, leicht in Alkohol und Äther.

Analyse:

0,2148 g Substanz ergaben bei 25° und 765 mm 10,5 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_8O_2NBr$	
N = 5,51 %.	N = 5,49 %.

c) Semicarbazon:



Darstellung: 1 g Bromacetylcumaron wurde in Alkohol gelöst, mit ½ g salzsaurem Semicarbazid und einer Lösung von essigsaurem Natrium versetzt und 1 Stunde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die Masse, in kaltes Wasser gegossen, scheidet gelbe Kryställchen ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 218° schmelzen, unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Benzol oder Alkohol sind.

Analyse:

0,1834 g Substanz ergaben bei 18° und 768 mm 22,5 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}H_{10}O_2N_3Br$	
N = 14,19 %.	N = 14,32 %.

Die glatte Reaktion und die gute Ausbeute bei der Darstellung des Monobromacetylcumarons liess erwarten, dass auch die Darstellung eines im Benzolkern substituierten Monobromcumarons möglich sein würde, zumal auch hier Monobromsalicylaldehyd als bromiertes Ausgangsmaterial zum synthetischen Aufbau dienen konnte. Nach Angaben Rössings,[1] nach denen dieser Cumaron synthetisch darstellte, galt es vorerst das Zwischenprodukt der Reaktion, in diesem Falle:

Monobrom-o-Aldehydophenoxyessigsäure

darzustellen. Nach Rössings Angaben, d. h. durch Erhitzen von Monobromsalicylaldehyd, Monochloressigsäure und überschüssiger Natronlauge auf erhitztem Wasserbad, war dies nicht möglich; deshalb wurde versucht, die Reaktion im geschlossenen Rohre herbeizuführen. Nach verschiedenen vergeblichen und unbefriedigenden Versuchen wurde gefunden, dass man die Säure in einer Ausbeute von 52 % des angewandten Bromsalicylaldehyds gewinnen kann, wenn man in folgenden Verhältnissen arbeitet:

10 g Bromsalicylaldehyd = 1 Molekül,
4,7 g Monochloressigsäure = 1 „
5,6 g Kalihydrat { gelöst in 8 g Wasser, 14 g Alkohol } = 2 „

werden 12 Stunden im Rohr auf 140°—160° erhitzt; nach Ansäuern mit Salzsäure (Prüfung mit Tropäolinpapier!) fallen weisse Krystalle vom Sm. 163°—164° aus, die aus heissem Alkohol umkrystallisiert werden. Die Säure sublimiert in prächtig atlasglänzenden Nadeln und ist nicht löslich in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

[1] Rössing. B. 17, 3000.

Analyse:

a) C-Bestimmung:

0,2984 g Substanz ergaben 0,4540 g CO_2 und 0,0840 g H_2O.

Berechnet für: $C_9H_7O_4Br$	Gefunden:
C = 41,69 %	C = 41,49 %
H = 2,70 %.	H = 3,12 %.

b) Brom-Bestimmung:

0,2130 g Substanz ergaben 0,1536 g Bromsilber.

Berechnet für:	Gefunden:
Br = 30,88 %.	Br = 30,68 %.

Die wie vorstehend gewonnene Säure wurde nun versucht, zu

Monobromcumaron

zu kondensieren und dazu vorerst ebenfalls der Weg Rössings[1] eingeschlagen, also:

9 g Bromaldehydophenoxyessigsäure,
45 g Essigsäureanhydrid,
45 g wasserfreies Natriumacetat

3 Stunden am Rückflusskühler auf dem Ölbad zu gelindem Sieden erhitzt, das Gemisch in kaltes Wasser gegossen, mit Natronlauge übersättigt und Wasserdämpfe eingeleitet, die, condensiert, ein trübes Destillat lieferten, das, mit Natronlauge behandelt und mit Äther ausgeschüttelt, nur wenige Tropfen eines nach Cumaron riechenden Öles gab. Es sollten deshalb grössere Mengen Bromaldehydophenoxyessigsäure zur Verwendung gebracht werden, als bemerkt wurde, dass die Glasröhren bei gleicher Füllung wie früher grossenteils zertrümmert wurden, als versuchsweise die Temperatur auf 180°—185° gehalten wurde. Dies führte dahin, anzunehmen, dass wohl durch Einwirkung des alkoholischen Kalis unter hohem

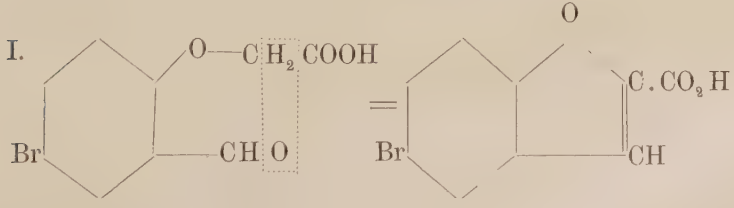
[1] Loc. cit.

Druck sich über die Bromaldehydo- und Bromcumarilsäure hinweg Bromcumaron gebildet haben, die abgespaltene Kohlensäure den Druck bis zum Bersten der Rohre gesteigert haben könnte. An einem ausnahmsweise heil gebliebenen Rohr liess sich denn auch beim Öffnen kräftiges Entweichen von Kohlensäure und Cumaronbildung nachweisen. Es war also gerathen, von Kalihydrat einen Überschuss zu verwenden, um freiwerdende Kohlensäure zu neutralisieren. — Daraufhin wurden 30 g Bromsalicylaldehyd in folgenden Verhältnissen verarbeitet:

10 g Bromsalicylaldehyd,
4,7 g Chloressigsäure,
6,8 g Kalihydrat (= 1,2 Überschuss) { gelöst in 8 g H_2O und 14 g Alkohol

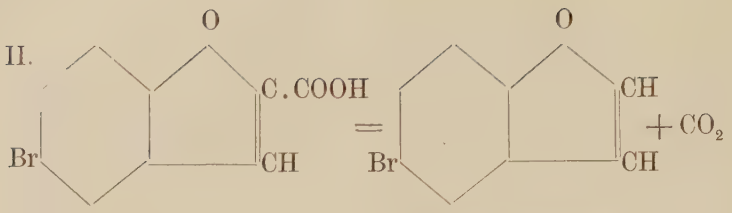
wurden im Rohr 12 Stunden auf 170°—180° erhitzt und das Produkt sofort mit Wasserdämpfen behandelt. Das Destillat, mit Alkali versetzt und ausgeäthert, ergab für 30 g des angewandten Salicylaldehyds 4,8 g Bromcumaron, das sich beim Fraktionieren als ziemlich rein erwies und bei 226° constant und unzersetzt überging, und nach dem Ansäuern 11 g Bromsalicylaldehyd zurück, während 7,5 g Bromaldehydophenoxyessigsäure sich im Kolbenrückstand vorfanden. Das so erhaltene im Kern substituierte Monobromcumaron ist ein gelbes, angenehm riechendes Öl. Die Bildung vollzieht sich in folgenden Phasen:

I.



Bromaldehydophenoxyessigsäure. + H_2O Brom-Cumarilsäure.

II.



Brom-Cumaron.

Analyse:

a) C-Bestimmung:

0,2142 g Substanz ergaben 0,3820 g CO_2 und 0,0453 g H_2O.

Berechnet für: C_8H_5OBr	Gefunden:
C = 48,73 %	C = 48,64 %
H = 2,53 %.	H = 2,35 %.

b) Br-Bestimmung:

0,2500 g Substanz ergaben 0,2369 g Ag Br.

Berechnet für:	Gefunden:
Br 40,61 %.	Br = 40,35 %.

Die Anzahl der doppelten Kohlenstoffbindungen wurde durch Molekularrefraktion ermittelt. Die Bestimmung des Brechungsindex ergab für Bromcumaron: $n_D = 1{,}60836$ bei 15°, die des spec. Gew.: = 1,593. Bei der Berechnung wurde die Formel

$$M = \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \frac{P}{d}$$

zu Grunde gelegt.

n = Brechungsindex, P = Molekulargewicht, d = Dichte, n = 1,60836, P = 197, d = 1,593.

Gefundene Molekularrefraktion:

M = 42,786; während sich für: $C_8H_5O{<}Br\overline{4} = 42{,}399$ berechnet.

Die Untersuchung wurde im hiesigen, physikalischen Institut mittels des Abbe'schen Refraktometers unter

Anleitung des Herrn Professors Dr. Matthiessen ausgeführt, wofür demselben an dieser Stelle nochmals gedankt sein möge.

Monobromcumaroxyessigsäure.

$$C_6H_3Br<\begin{matrix}O.CH_2.COOH\\CH=CH.COOH.\end{matrix}$$

Das nach Rössings Angaben (S. 30) dargestellte Cumaron ist nicht das einzige Produkt der Reaktion, es geht neben dieser noch eine solche nach Perkin vor sich, indem durch die Gegenwart von Natriumacetat unter gegebenen Bedingungen ein Additionsprodukt entsteht, dem Essigsäureanhydrid Wasser entzieht unter Umwandlung in eine ungesättigte zweibasische Säure:

$$C_6H_3Br<\begin{matrix}O.CH_2.COOH\\COH\end{matrix}+CH_3.COONa=$$

$$C_6H_3Br<\begin{matrix}O.CH_2.COOH\\CH=CH.COONa\end{matrix}+H_2O.$$

Behandelt man also den Kolbenrückstand mit überschüssigem Alkali, filtriert und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an (Prüfung mit Tropäolin-Papier!), so fällt eine reichliche Menge der Säure nieder, die, aus heissem Wasser umkrystallisiert, in schönen, gelblichen Nadeln vom Sm. 255°—256° sublimiert.

Analyse:

a) C-Bestimmung:

0,2236 g Substanz ergaben 0,3600 g CO_2 und 0,0564 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}H_9O_5Br$	
C = 43,85 %	C = 43,91 %
H = 2,99 %.	H = 2,80 %.

b) Br-Bestimmung:

0,2142 g Substanz ergaben 0,1326 Ag Br.

Berechnet für:	Gefunden:
Br = 26,57 %.	Br = 26,35 %.

Monobromcumarilsäure.

$$C_6H_3Br<\begin{matrix}O\\CH\end{matrix}>C.COOH.$$

Gelang, wie vorher beschrieben, die Darstellung des Bromcumarons im Rohr ohne Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels, so war es unter den angewandten Bedingungen nicht möglich, die doch als Zwischenprodukt zweifellos entstehende Bromcumarilsäure zu isolieren, der Kolbenrückstand enthielt immer nur Bromaldehydophenoxyessigsäure.

Es gelang jedoch, die Säure zu gewinnen, als die Temperatur von 180° auf 200° (im Rohr) erhöht, ein Überschuss von Kalihydrat vermieden und druckfeste Rohre verwendet wurden, so gaben:

10 g Bromsalicylaldehyd,
4,7 g Chloressigsäure,
5,6 g Kalihydrat { in 8 g H_2O / und 14 g Alkohol gelöst.

12 Stunden im Rohr auf 198°—200° (genau!) erhitzt:

0,4 g Monobromcumarilsäure,
1,1 g Monobromcumaron,
0,22 g Monobromsalicylaldehyd,

während das Fehlende in ein braunes Polymeres des Cumarons umgewandelt worden war und — bemerkenswert genug — die gebromte Aldehydsäure nicht mehr aufgefunden wurde. Durch Umkrystallisierung wurden 0,24 g der Bromcumarilsäure als weisses, mikrokrystallines Pulver vom Sm. 253° erhalten, das leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Äther, in Nadeln sublimiert.

Analyse:

0,1290 g Substanz ergaben 0,2122 g CO_2 und 0,0345 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_5O_3Br$	
C = 44,81 %	C = 44,86 %
H = 2,07 %.	H = 2,98 %.

Brom wurde wegen der geringen Menge, die erhalten war, nur qualitativ nachgewiesen.

War es so möglich gewesen, nach den beschriebenen Methoden alle Zwischenprodukte der Bromcumaronsynthese zu isolieren, was Rössing[1] nicht gelungen war, so blieb noch zu untersuchen, ob der beschriebene Weg nur für Halogensubstitutionsprodukte zum Ziele führe oder ob darnach nicht z. B. auch Cumaron — also nicht substituiertes — darzustellen möglich sei. Zur Ermittelung wurde vorerst genau nach vorher für Bromcumaron beschriebener Weise verfahren, jedoch resultatlos, doch wurden je 1 g Cumaron erhalten unter folgenden Umständen:

10 g Salicylaldehyd,
8 g Chloressigsäure,
6,6 g Natronhydrat in 11 g H_2O gelöst,

12 Stunden im Rohr auf 190°—200° erhitzt, und dasselbe Quantum aus:

10 g Salicylaldehyd,
10 g Kalihydrat in 21 g H_2O gelöst,
8 g Chloressigsäure,

ebenso 12 Stunden auf 190°—200° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Sd. 170°—172°. Pikrat Sm. 102°.

Würde sich Aldehydophenoxyessigsäure ähnlich verhalten? d. h. würde auch sie ohne ein besonderes Condensationsmittel Cumaron liefern? Diese Frage zu lösen, wurde versucht, die Säure rein darzustellen. Die Angaben Rössings, die als Unterlage für die Darstellung benutzt wurden, obwohl sie bei dem Bromderivat versagt hatten, erwiesen sich als ungenügend; es gelang nicht, den Körper zu erhalten. Es möge deshalb hier etwas ausführlich[2] eine Darstellungsweise Platz finden, nach der es möglich war, ca. 100% Ausbeute des angewandten Salicylaldehyds an:

[1] Loc. cit.

[2] Dr. Rössing erklärte auf eine bezügl. Anfrage selbst, dass ihm z. Zt. die Darstellung nur ausnahmsweise gelänge und er die Herren Prof. Tiemann und Hantzsch habe ähnlich bescheiden müssen.

o-Aldehydophenoxyessigsäure

$$C_6H_4 < \begin{matrix} O.CH_2.COOH \\ CHO \end{matrix}$$

zu gewinnen.

10 g Salicylaldehyd,
8 g Chloressigsäure

werden in einer Silberschale auf siedendem Wasserbad zusammengeschmolzen, man lässt erkalten und giebt von der berechneten Menge (2 Molekül) Natronlauge vom spez. Gewicht 1,250 kleine Portionen zu und rührt dabei um, wobei starkes Erwärmen zu beobachten ist. Reagiert die Masse alkalisch (21 cc Na OH), so bringt man die Schale neuerdings auf ein Wasserbad von 75°—80° und rührt mit einem Pistill fleissig um; die anfangs gelbe Masse wird durch weiteren Zusatz von Natronlauge (in Portionen von 1 ccm) grünlich gefärbt und nimmt einen schwammigen Habitus an, der durch aufsteigende Gasbläschen verursacht wird. Sobald das Reaktionsgemisch beginnt, durch das Pistill schwer verreibbar zu werden, giebt man noch 1½ g Chloressigsäure zu und ebenso noch Natronlauge in kleinen Portionen und unter stetem Umrühren bis die berechnete Menge (28 ccm) verbraucht ist. Man dampfe dann bei gleicher Temperatur 75°—80° soweit ab, bis die Masse neuerdings sich mit dem Pistill nicht mehr behandeln lässt, giebt dann 60—80 ccm Wasser zu und erhitzt das Wasserbad zum Sieden. Durch Umrühren beschleunigt man das Lösen, man filtriert dann, kühlt ab, säuert mit Salzsäure an (Prüfen mit Tropäolin-Papier!), dabei fällt die Säure in weissen Krystallen vom Sm. 132°; man kühlt dabei zweckmässig in Eis, um die Fällung möglichst vollkommen zu gestalten. Aus dem Niederschlag erhält man den Salicylaldehyd zurück durch Übertreiben desselben im Dampfstrom. Von 20 g Salicylaldehyd wurden 9 g zurückgewonnen und 10,5 g o-Aldehydophenoxyessigsäure erhalten. Davon wurden 3 g mit

10 g Wasser 10 Stunden im Rohr auf 180° erhitzt und lieferten ½ g Cumaron neben 1½ g unangegriffener Aldehydophenoxyessigsäure. Anwendung von Natriumäthylat (0,5 g metall. Na auf 15 g Alkoh. abs.) scheint die Bildung von Cumaron nicht zu begünstigen, sondern ergab nach 10stündigem Erhitzen Regeneration von Salicylaldehyd.

Es gelang also auch hier die Condensation ohne wasserentziehendes Mittel, doch scheint es, dass ein Hologenatom im Kern dieselbe erleichtert.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Dr. R. Stoermer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis und vor allem Herrn Privatdozent Dr. R. Stoermer, für die freundliche Unterstützung meinen herzlichen Dank auszusprechen.